UEBER NITROFORM.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT

AM 4. JULI 1900

VON

ALFRED RINCKENBERGER

AUS BISCHWEILER (ELSASS).

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

WÜRZBURG.

BECKER'S UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI.

1900.

MEINEN

LIEBEN ELTERN

IN

DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Die nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. *A. Hantzsch* von Juni 1897 bis Ende Juli 1898 im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg ausgeführt. Mit Freuden erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. A. Hantzsch

für die mir bei Ausführung vorliegender Arbeit gewährte Unterstützung, sowie für das mir stets bezeugte Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Allgemeiner Teil.

Nach Entdeckung der Isomerie der Nitrokörper durch *Hantzsch* und *Schultze*[1]), sowie *Hollemann* und im Anschluss an die sich daran schliessenden Untersuchungen von *Hantzsch* und *Veit* über die Isomerie der Mono- und Dinitrokörper der Fettreihe war auch das Trinitromethan oder Nitroform einer erneuten Untersuchung wert. Es sollte namentlich festgestellt werden, ob auch hier Isomerieerscheinungen auftreten, d. h. ob das Nitroform wirklich entsprechend der Formel $CH(NO_2)_3$ das echte Trinitromethan oder als Isonitroform eine hydroxylhaltige Verbindung $(NO_2)_2C{=}NO{-}OH$ darstellt.

Das Nitroform oder Trinitromethan ist zuerst von *Schischkoff*[2]) erhalten worden, und zwar beim Kochen von Trinitroacetonitril mit Wasser in Form seines Ammoniumsalzes nach der Gleichung:

$$C(NO_2)_3CN + 2\,H_2O = C(NO_2)_3NH_4 + CO_2,$$

aus welchem durch concentrierte Schwefelsäure das freie Nitroform leicht abgeschieden wird. Eine ein-

[1]) Ber. 29, 699, 2251.
[2]) Ann. Chem. 103, 364.

gehende Untersuchung dieses Körpers ist von *Schischkoff* nicht ausgeführt worden, wohl hauptsächlich in Anbetracht der mühsamen Darstellungsmethode.

Die Untersuchung des Nitroforms wurde wesentlich erleichtert durch eine zufällig aufgefundene neue, sehr einfache Bildungsweise: Tetranitromethan [1]) liefert durch alkoholisches Kali glatt Nitroformkalium neben Aethylnitrat:

$$C(NO_2)_4 + KOC_2H_5 = C(NO_2)_3K + C_2H_5.O.NO_2.$$

Nitroformkalium, Nitroformammonium und alle übrigen untersuchten Nitroformsalze sind intensiv gelb, etwa von der Farbe der Pikrate, auch mit gelber Farbe in Wasser löslich, von neutraler Reaktion und ohne jede Spur von Hydrolyse. Die frisch dargestellten Salze sind an sich geruchlos und in festem Zustande wenig haltbar, zersetzen sich aber allmählich und verwandeln sich schliesslich in Nitrate in einer der Gleichung:

$$2\,CN_3O_6Me = 2\,MeNO_3 + 2\,CO_2 + 2\,NO + N_2$$

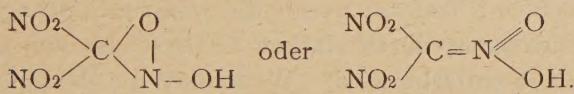
genau entsprechenden Menge. Die wässrige Lösung der Salze wird durch überschüssige, starke Mineralsäuren entfärbt, ohne sich jedoch durch ausgeschiedenes Nitroform zu trüben.

Das bereits von *Schischkoff* aus Nitroformammonium durch concentrierte Schwefelsäure erhaltene und als starke Säure erkannte freie Nitroform ist zwar farblos, giebt aber gleich den Salzen intensiv gelbe wässrige Lösungen, während die Lösungen des Nitroforms in indifferenten Lösungsmitteln wie Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Ligroin völlig

---

[1]) Ann. Chem. 119, 248.

farblos sind. In wässriger Lösung verhält sich das Nitroform zufolge der Leitfähigkeitsbestimmungen als eine der stärksten organischen, einbasischen Säuren. Gleich wie bei der Trichloressigsäure ist auch die Affinitätsconstante wegen des hohen Dissociationsgrades nicht zu bestimmen. Ebenso ist die grosse Beständigkeit der wässrigen Lösung wegen der Explosibilität des wasserfreien Nitroforms hervorzuheben. Da nach den Untersuchungen von *Hantzsch* und *Schultze*[1]) die echten Nitrokörper neutrale, nicht direct salzbildende und nicht leitende Substanzen sind, so liegt zweifellos in wässriger Lösung des „Nitroforms“ vielmehr das direct salzbildende Isonitroform vor, das einer der beiden Formeln entsprechen würde:



Echtes Nitroform sollte wie Chloroform an sich nicht sauer, also ein Nichtleiter sein.

Die ausserordentliche Steigerung der sauren Natur innerhalb der Isonitromethanreihe durch Vermehrung der Nitrogruppen zeigt der folgende Vergleich: Isomononitromethan ist eine schwache, unbeständige Säure, deren Salze alkalisch reagieren, Isodinitromethan eine mittlere Säure, deren Salze neutral sind, Isotrinitromethan eine sehr starke Säure, die ausserdem in wässriger Lösung im Gegensatz zu dem Mono- und Dinitrokörper keine Neigung zeigt, sich in echtes Nitroform zu verwandeln.

---

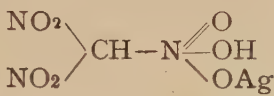
[1]) Ber. 29, 699.

Dass nicht nur die Jonen des Isonitroforms gelb sind, sondern dass auch der Isonitroformtypus an sich durch gelbe Körperfarbe ausgezeichnet ist, ergiebt sich, worauf besonders aufmerksam zu machen ist, aus der gelben Farbe aller festen, wasserfreien Nitroformsalze. Dagegen ist wasserfreies Nitroform, auch die mit viel cencentrierter Säure versetzte wässrige Lösung, die aber dabei noch völlig klar ist, farblos; daher wird letzteres anders constituiert sein als die Salze. Dies sind Isonitroformderivate; in dem farblosen, wasserfreien Körper liegt dagegen echtes Nitroform vor. Danach ist eine sofortige Isomerisation des echten Nitroforms durch Wasser in Isonitroform anzunehmen, entsprechend der gelben Farbe derartiger Lösungen, und eine Rückbildung in echtes Nitroform, wenn die wässrige Lösung des Isonitroforms durch starken Ueberschuss von Mineralsäure entfärbt wird. Wenn auch die Messung der Leitfähigkeit eines Gemisches von Salzsäure und Nitroform bei mässiger Concentration noch keinen Rückgang der Leitfähigkeit des Nitroforms ergab, so lässt sich doch annehmen, dass bei hoher Concentration ein Rückgang der Dissociation eintritt und damit der Uebergang von Iso- in echtes Nitroform stattfindet. Letzteres ist auch in den farblosen Lösungen der indifferenten Lösungsmittel wie Benzol, auch völlig absolutem Aether vorhanden, doch wird die ätherische Lösung in dem Maasse gelb, als der Wassergehalt steigt: demnach findet wohl auch hier partielle Umwandlung des farblosen Nitroforms in gelbes Isonitroform statt.

Entsprechend der grossen Tendenz des echten Nitroforms, sich durch Wasser zu Isonitroform umzulagern, kann es auch nicht überraschen, dass Ammoniak die gleiche Wirkung ausübt; auch wasserfreies Nitroform wird durch trocknes Ammoniak anscheinend sofort als Isonitroformammonium gefällt:

$$HC(NO_2)_3 + NH_3 = (NO_2)_2C:NO.ONH_4.$$

Sehr characteristisch und merkwürdig ist die leichte Löslichkeit des Nitroformsilbers in gewöhnlichem Aether, ebenso sein Wassergehalt. Wahrscheinlich hat das Salz eine andere Formel, als die übrigen Nitroformsalze, nämlich die folgende:



Durch Jodmethyl wird das Kaliumsalz gar nicht, das Silbersalz dagegen mit der grössten Leichtigkeit, namentlich in ätherischer Lösung methyliert und erzeugt das bereits von *Franchimont*[1]) und auch von *ter Meer*[2]) jedoch nur in geringer Menge erhaltene und so wenig characterisierte Trinitroaethan $CH_3.C(NO_2)_3$.

Dies wird dadurch bewiesen, dass es in Dinitroaethan beziehungsweise Derivate desselben überführbar ist. Trotzdem es also unzweifelhaft ist, dass das Metall im Nitroform an Sauerstoff gebunden ist, wird durch Alkylierung kein Sauerstoffaether

$$(NO_2).C:NO.OCH_3,$$

sondern der Kohlenstoffäther gebildet.

---

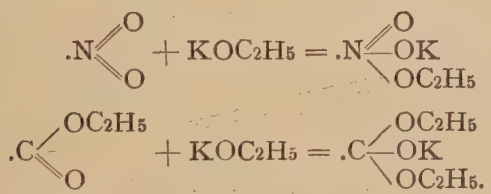
[1]) Rec. trav. chim. 5, 283.
[2]) Ann. Chem. 181, 18.

Bemerkenswert ist das Verhalten des Trinitroaethans gegen Alkalien. Durch wässrige Kalilauge wird Trinitroaethan nur langsam angegriffen; es geht hierbei allmählich unter Abspaltung einer Nitrogruppe als Kaliumnitrat in Dinitroaethankalium über. Dieser Process ist, wie man sieht, ganz analog dem eingangs erwähnten Uebergang von Tetranitromethan in Trinitromethan:

$$C(NO_2)_4 \rightarrow C(NO_2)_3K + KNO_3$$
$$CH_3.C(NO_2)_3 \rightarrow CH_3.C(NO_2)_2K + KNO_3.$$

Durch Kaliumaethylat entsteht in alkoholischer Lösung ein gelbroter bis roter Niederschlag, der aus einem trotz aller Mühe nicht trennbaren Gemisch mindestens zweier Salze, eines gelben und eines roten, besteht. Die durch Kaliummethylat erhaltene Fällung zeigte eher noch weniger vorteilhafte Eigenschaften und wurde daher nicht näher untersucht. Aus dem durch Kaliumaethylat erhaltenen Niederschlage lässt sich jedoch durch Kochen mit Alkohol ein gelbes Salz in prächtigen Krystallen in reinem Zustande isolieren: ein Alkoholat des Dinitroaethankaliums $CH_3.C(NO_2)_2K + C_2H_6O$. Dieses Salz ist zwar dem reinen Dinitroaethankalium sehr ähnlich, auch hinsichtlich seiner Reaktionen gegenüber anderen Salzen, zeigt aber dennoch gewisse constant bleibende Unterschiede und hält vor allem seinen Alkohol ausserordentlich fest gebunden. Es lässt sich z. B. aus Wasser unverändert umkrystallisieren, giebt ein analog zusammengesetztes alkoholhaltiges Silbersalz, das sich von dem Dinitroaethansilber durch seine leichtere Löslichkeit unterscheidet.

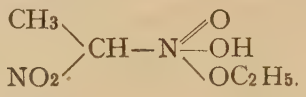
Ja sogar durch Ansäuern und Ausäthern seiner Salzlösungen wird nicht das Dinitroaethan, sondern ein nicht erstarrendes Oel erhalten, das mit Kaliumaethylat das ursprüngliche Salz regeneriert, also sicher das freie Dinitroaethanalkoholat darstellt. Da letzteres sauer reagiert, freies Dinitroaethan aber nach *Hantzsch* und *Veit*[1]) neutral ist, liegt auch hierin ein characteristischer Unterschied. Endlich ist hervorzuheben, dass weder aus Dinitroaethan noch aus Dinitroaethankalium das zugehörige Alkoholat darzustellen war. Danach ist dieses Alkoholat aus Trinitroaethan zweifellos eine chemische Verbindung; seine Constitution kann schwerlich anders als dadurch erklärt werden, dass die Nitrogruppe mit Kaliumaethylat zuerst additionell zusammentritt, ähnlich wie die Carboxylgruppe in gewissen Säureäthern z. B. dem Benzoëester:



Es ergiebt sich auch durch die Leitfähigkeitsbestimmung dieses Kaliumsalzes mit der berechneten Menge Salzsäure ein ganz characteristischer Unterschied von der des wirklichen Dinitroaethankaliums + Salzsäure. In letzterem Falle wird fast augenblicklich die Leitfähigkeit des Chorkaliums erhalten, indem sich das freie, saure Isodinitroaethan äusserst

[1]) Ber. 32, 627.

rasch zu indifferentem echten Dinitroaethan isomerisiert. Dagegen enthält die Lösung des Kaliumsalzes des Alkoholats nach Zusatz von 1 Molecül Salzsäure ausser Chlorkalium noch eine wohl characterisierte Säure, etwa von der Stärke der Essigsäure, mit andern Worten: Die dem obigen Salze entsprechende Säure ist in der wässrigen Lösung wirklich vorhanden und wird folgende Constitution besitzen:



Wie man sieht, liegt in diesem Dinitroaethan-Alkoholat ein Glied einer neuen Classe von Verbindungen vor, von der übrigens bereits auch andere obgleich minder stabile Repräsentanten, wenigstens in Form von Salzen, bekannt sind — so die Additionsproducte von Natriummethylat an aromatische Polynitrokörper, z. B. an Trinitrobenzol[1]), an Pikrinsäureäther[2]) und an Nitrobenzylnitramin[3]). Daher empfiehlt es sich, dieselben mit einem neuen Namen zu belegen, und zwar von folgendem Gesichtspunkte aus:

Die einfachsten hierher gehörigen, bisher aber noch nicht isolierten Verbindungen würden durch Addition von Wasser an die Nitrokörper entstehen, also analog den Phosphosäuren $R-PO<^{OH}_{OH}$ als Nitrosäuren $R-NO<^{OH}_{OH}$ zu bezeichnen sein.

---

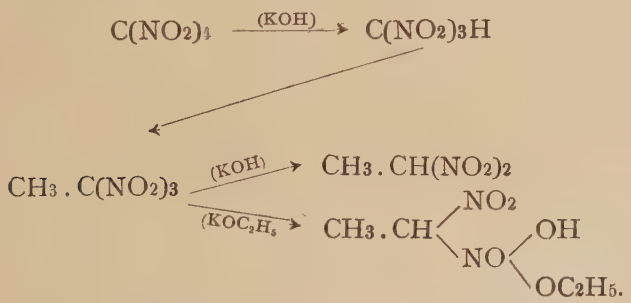
[1]) Rec. trav. chim. 14, 89, 151. Ber. 29, 849.

[2]) Centralblatt 1898, II. 284.

[3]) Hilland, Inaugural-Dissertation; Würzburg 1898.

Die obigen Alkoholate sind danach saure Ester der Nitrosäuren, bezw. Salze dieser Estersäuren. Danach könnte also z. B. Dinitroaethanalkoholat bezeichnet werden als Nitroaethan-Esternitrosäure, die Additionsprodukte von Alkali-Alkoholaten an Trinitrobenzol bezw. Pikrinsäureäther (Trinitranisol) als Kaliumsalze der Dinitrobenzol- bezw. Dinitranisol-Nitroestersäure. Da jedoch diese Namen etwas schleppend werden, möchte ich die neuen Namen einfach durch Anhängung der Endsilbe -Säure bezw. Estersäure an die ursprünglichen Nitrokörper bilden; also das Dinitroaethan-Alkoholat bezeichnen als Dinitroaethan-Estersäure und die Additions-Produkte des Trinitrobenzols oder Trinitranisols als Kaliumsalze der Trinitrobenzol- bezw. Trinitranisol-Estersäure.

Die genetischen Beziehungen der hier behandelten Polynitrokörper lassen sich folgendermassen kurz darstellen:



Die ausserordentlich glatte Reaktion des in Aether gelösten Nitroformsilbers mit Methyljodid zu Trinitroaethan veranlasste auch einige analoge Versuche, Nitroformsilber mit anderen organischen

Halogenverbindungen, so mit Benzyljodid, Bromessigaether, Chlorkohlensäureester und Jodcyan zur Einwirkung zu bringen. Allein schon Benzyljodid reagierte erheblich schlechter, sodass auf Untersuchung des allerdings nachweisbaren Phenyltrinitroaethans $C_6H_5CH_2-C(NO_2)_3$ verzichtet wurde. Der durch Bromessigäther zu erwartende Trinitropropionsäureester $COOC_2H_5-CH_2-C(NO_2)_3$ ist, wenn überhaupt vorhanden, nicht leicht isolierbar und von so eigentümlichem Verhalten, dass diese Reaktion eine genauere Untersuchung verdiente. Nur durch Jodcyan konnte eine allerdings wenig glatte Synthese des Trinitroacetonitrils

$$CN_3O_6Ag + JCN = AgJ + C(NO_2)_3CN$$

bewerkstelligt werden.

Experimenteller Teil.

Nitroformkalium $(NO_2)_2C:NO.OK$ **aus Tetranitromethan.**

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Nitroforms und seiner Salze diente Tetranitromethan, welches von der chemischen Fabrik C. A. F. *Kahlbaum* dargestellt wird; es ist im Gegensatze zu dem wegen seiner Explosibilität nicht versendbaren Trinitromethan völlig beständig.

Versetzt man alkoholisches Kali oder besser Kaliumaethylat unter Abkühlung mit Tetranitromethan bis zur beibenden alkalischen Reaktion, so scheidet sich das nach Gleichung

$$C(NO_2)_4 + KOC_2H_5 = C(NO_2)_3K + C_2H_5O.NO_2$$

gebildete Nitroformkalium sofort als gelbe Krystallmasse aus, die nach dem Auswaschen mit Alkohol und Aether bereits analysenrein ist.

Analyse:

I. a) 0,2697 g Substanz gaben 0,1244 g K_2SO_4
b) 0,2611 g „ „ „ 0,1197 g K_2SO_4
c) 0,2799 g „ „ „ 0,1288 g K_2SO_4

II. 0,1110 g Substanz gaben 22,1 ccm feuchten N bei 21° und 749 mm.

Berechnet für CN_3O_6K

Prozente: K 20,64 N 22,22

Gefunden Prozente: 20,67; 20,54; 20,61 N 22,33.

Nitroformkalium, welches bisher noch nicht beschrieben wurde, ist ein intensiv gelbes und in unzersetztem Zustande völlig geruchloses Salz. Es ist mit gelber Farbe und neutraler Reaktion leicht löslich in Wasser, woraus es auch am besten umkrystallisiert werden kann, schwer löslich in Alkohol und unlöslich in Aether. Die gelbe Lösung wird durch starke Mineralsäuren entfärbt, nicht aber durch Eisessig, der sogar das trockne Salz reichlich mit gelber Farbe löst. Die wässrige Lösung giebt mit keinem andern Metallsalze, namentlich nicht mit Blei-, Quecksilber- und Silbersalzen Fällungen, auch eine Eisenchloridreaktion ist nicht vorhanden. Der Explosionspunkt des frisch dargestellten Salzes liegt zwischen 97 und 99°; doch verpufft das Salz beim Trocknen im Trockenschranke meist schon zwischen 60 und 70° unter Entwicklung dichter, weisser Dämpfe. Das frisch bereitete Nitroformkalium bleibt im Exsiccator über Chlorcalcium einige Stunden völlig gewichtsconstant, verliert aber später unter Entwicklung von sauren, unangenehm riechenden Dämpfen ziemlich schnell an Gewicht. Diese Gewichtsabnahme erfolgt, einmal eingetreten, in den ersten Stunden und Tagen sehr rasch, verlangsamt sich aber dann so sehr, dass sie noch Monate lang zu beobachten war. Sie betrug z. B. nach den

ersten 14 Tagen schon 43 %, um nach 6 Monaten mit rund 47 % constant zu bleiben. Schneller ging die Zersetzung in directem Sonnenlichte vor sich. Der Salzrückstand war völlig weiss geworden, reagierte neutral und erwies sich durch die Ferrosulfatraktion als Kaliumnitrat. Die Zersetzung geht wahrscheinlich nach folgender Gleichung vor sich

$$2\ C(NO_2)_3K = 2\ KNO_3 + 2\ CO_2 + 2\ NO + N_2,$$

da der hiernach berechnete Rückstand und Gewichtsverlust fast genau mit den gefundenen Zahlen übereinstimmt.

	I	II
Angewendet Nitroformkalium	0,4697 g	0,9180 g
Übrig geblieben Kaliumnitrat	0,2493 g	0,4822 g

	I	II
Rückstand berechn. 53,43 % Gefund.	53,07 %	52,59 %
Gewichtsverlust ber. 46,56 % Gefund.	46,92 %	47.40 %

Dass nach der oben erwähnten Umsetzungsformel aus Tetranitromethan und Kaliumaethylat neben Nitroformkalium Aethylnitrat entsteht, liess sich durch folgenden Versuch beweisen: Tetranitromethan wurde mit 2 Mol. Kaliumaethylat versetzt, von dem gebildeten Nitroformkalium abfiltriert und das schwach alkalisch reagierende Filtrat destilliert, wobei mit dem Alkohol auch das entstandene Aethylnitrat übergehen musste. Das Destillat war farblos, reagierte neutral und gab mit Ferrosulfat und concentrierter Schwefelsäure eine schwache Reaktion. Zur Identificierung des Aethylnitrats wurde das Destillat mit Kaliumaethylat am Rückflusskühler gekocht, wobei sich unter Gelbfärbung, die bei

einem Parallelversuch mit einer alkoholischen Lösung von Aethylnitrat auch beobachtet wurde, ein farbloses Salz ausschied, das nach allen Reaktionen reiner Salpeter war. Frisch bereitetes Nitroformkalium giebt im Gegensatz zu Kaliumnitrat auch beim Kochen der wässrigen Lösung keine Reaktion auf Salpetersäure, auch nicht bei Gegenwart von Salzsäure; durch Jodkaliumstärke tritt nur allmählich eine geringe Bläuung ein.

Leitfähigkeit des Nitroformkaliums.

Zur Messung des electrischen Leitungsvermögens des Nitroformkaliums diente das bekannte Verfahren von *Kohlrausch* nach den von *Ostwald* beschriebenen Abänderungen. Die Leitfähigkeit wurde nur anfangs bei 0^0 gemessen und betrug bei v_{32} 51,9, wurde aber später, da sich die Lösungen auch bei 25^0 als gut haltbar erwiesen, bei letzterer Temperatur in allen üblichen Verdünnungen bestimmt.

Nitroformkalium

v	32	64	128	256	512	1024	Δ $\mu_{1024} - \mu_{32}$
μ_1	98,6	102,5	105,8	108,3	110,7	111,2	12,6
μ_2	97,9	102,2	104,7	108,3	111,3	—	

Nitroformkalium ist demnach ein vollkommen normal dissociiertes Kaliumsalz und verhält sich genau wie Chlorkalium; die Differenz $\Delta\mu_{1032} \cdot \mu_{32}$ beträgt in beiden Fällen 12,6 Einheiten. Benützt man zur Berechnung des Dissociationsgrades $m = \frac{\mu v}{\mu \infty}$ den weiter unten ermittelten Wert für die Geschwindigkeit des Anions = 44,9, wobei μ_∞ für Chlorkalium = 44,9 + 70,6 = 115,5 ist, so findet man folgende Werte,

und wie die Nebeneinanderstellung der Zahlen des Chlorkaliums zeigt, annähernd denselben Dissociationsgrad für Nitroformkalium:

	υ	32	64	128	256	512	1024
Nitroformkalium	100 m	85,3	88,7	91,6	93,7	95,8	96,2
Chlorkalium	100 m	90,4	92,9	94,9	97,1	98,6	99,3.

Das zur Bestimmung des Grenzwertes am zweckmässigsten zu verwendende Natriumsalz des Nitroforms konnte in Folge seiner Leichtlöslichkeit nicht in analoger Weise wie das Kaliumsalz isoliert werden. Seine Lösung wurde am bequemsten durch Titrieren einer wässrigen Nitroformlösung mit kohlensäurefreier Natronlauge bis zum neutralen Punkt hergestellt und dann auf ein bestimmtes Volumen gebracht. Die Gegenwart des Indicators blieb für die Messungen unberücksichtigt.

So ergab sich für Nitroformnatrium bei 25^0

$$\mu_{32}=80{,}2\,;\ \mu_{64}=83{,}0.$$

Da nun nach *Ostwald*'s bekannten Bestimmungen alle Natriumsalze bei 25^0 bei υ_{32} rund 14, bei υ_{64} rund 11 Einheiten von ihrem Grenzwerte μ_∞ entfernt sind, so ergiebt sich μ_∞ für Nitroformnatrium im Mittel = 94,1 und hieraus nach der Gleichung

$$\mu_\infty = a' + a',$$

da a' für Na = 49,2, die Wanderungsgeschwindigkeit des Anions des Nitroforms

$$C(NO_2)_3 = 94{,}1 - 49{,}2 = 44{,}9.$$

Nitroform.

Freies Nitroform, $CH(NO_2)_3$, erhält man nach *Schischkoff* bei Behandlung des festen Nitroformkaliums mit concentrierter Schwefelsäure als eine an

der Oberfläche schwimmende, dünnflüssige, beim Erkalten bald erstarrende Schicht; für die meisten Zwecke verfährt man aber bequemer folgendermaassen: Aus der gelben wässrigen Lösung des Nitroformkaliums, welche durch Zusatz von concentrierter Schwefelsäure zuerst lichter und bei sehr grossem Ueberschusse von Säure endlich farblos wird, immer aber völlig klar bleibt, wird das freie Nitroform am besten mit Aether, weniger leicht durch wiederholtes Ausschütteln mit Benzol oder Chloroform extrahiert. Letztere Lösungen sind vornherein farblos, die ätherische ist dagegen deutlich gelb und wird erst durch Trocknen über Chlorcalcium, nicht über entwässertem Natriumsulfat, entfärbt. Nach dem Verdunsten dieser Lösungen im Vacuum hinterbleibt das Nitroform als unangenehm riechendes, mit Wasser mischbares, etwas flüchtiges Oel von stark saurer Reaktion und saurem Geschmack, das in diesem Zustande in Folge eines geringen Wassergehaltes stets gelblich war. Dies in einer Kältemischung bei geringem Schütteln erstarrte Produkt wird jedoch nach dem Abpressen auf Thon völlig farblos und schmilzt alsdann der Angabe *Schischkoff*'s gemäss bei 15^0.

Auch das farblose wasserfreie Nitroform wird sehr rasch durch Wasseranziehung gelb; farblos sind überhaupt nur die Lösungen des Nitroforms in völlig wasserfreien Lösungsmitteln, wie Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroïn und ganz absolutem Aether, desgleichen in concentrierter Schwefelsäure und concentrierter Salzsäure. Deutlich gelb ist jedoch die Lösung des Nitroforms in Eisessig,

Alkohol und wasserhaltigem Aether; letztere wird durch Entwässern farblos, aber durch Wiederaufnahme von Wasser gelb. Intensiv gelb ist die wässrige Lösung, die aber durch viel concentrierte Salzsäure und namentlich Schwefelsäure schliesslich völlig entfärbt wird. Diese Entfärbung geht jedoch ziemlich langsam und ohne deutlich erkennbare Endreaktion vor sich: Als Salzsäuregas in die etwa $^1/_8$ Normallösung des Kaliumsalzes eingeleitet wurde, war die Flüssigkeit selbst dann, als sie anfing zu rauchen, noch schwach gelblich.

Colorimetrische Versuche zur quantitativen Verfolgung dieser Erscheinungen gaben vorläufig deshalb kein exactes Resultat, weil das hierfür benutzte *Dubosq*'sche Colorimeter anscheinend für gelbes Licht besonders wenig empfindlich ist. Immerhin liess sich feststellen, dass gleich concentrierte wässrige Lösungen von freiem Nitroform, deren Gehalt ja titrimetrisch leicht bestimmbar ist, und von Nitroformkalium fast gleich intensiv gelb gefärbt sind, und dass die ätherische Lösung, je nach ihrem Wassergehalte verschieden, stets aber sehr viel, ca. 40 mal schwächer gefärbt ist, als die gleich concentrierte wässrige Lösung.

Abgesehen von der bereits von *Schischkoff* hervorgehobenen Explosibilität beim Erhitzen, ist das Nitroform eine relativ recht beständige Substanz. Es ist mit Wasserdampf unverändert flüchtig, auch bei Anwesenheit von Schwefelsäure. Hierbei ist das Destillat natürlich gelb, der Dampf vor der Condensation jedoch farblos, sodass im Gaszustande wohl nur Moleküle des echten Nitroforms neben den

Wassermolekülen unverändert existieren. Erst durch concentrierte Mineralsäure wird es langsam zerstört, denn, während freies Nitroform sich mit Jodkaliumstärke nach dem Ansäuern nur schwach blau färbt zeigt seine durch concentrierte Mineralsäure entfärbte Lösung nach Wasserzusatz diese Reaktion sehr stark.

Leitfähigkeit und Stärke des Nitroforms, (Isonitroforms).

Da freies Nitroform schon bei gewöhnlicher Temperatur schmilzt, flüchtig ist und leicht Wasser anzieht, musste ich auf ein Abwägen der Aequivalentmengen verzichten und auf titrimetrischem Wege die erforderlichen Normallösungen bereiten. Zur Darstellung reiner wässrigerNitroformlösungen wurde aus der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung des Nitroformkaliums das Nitroform mit reinem Benzol extrahiert, und hieraus wieder durch Schütteln mit Leitfähigkeitswasser eine rein wässrige Nitroformlösung erhalten; der anhaftende Benzolgeruch verschwand nach dem Durchleiten von Luft. Die Einstellung der Lösung geschah durch Natronlauge und Phenolphtaleïn als Indicator, wobei der Umschlag von Gelb in Rot deutlich wahrnehmbar war. Die Leitfähigkeitsbestimmungen wurden bei 25^0 und bei 0^0 ausgeführt. Der Grenzwert ergiebt sich bei 25^0 zu $325 + 45 = 370$, und bei 0^0, woselbst $H = 213{,}9$ [1]) zu $213{,}9 + 20 = 233{,}9$.

---

[1]) Ber. 32, 646.

Nitroform.

	$t = 25^0$		$t = 0^0$	
v	μ	100 m	μ	100 m
32	327	88,1	—	—
64	336,5	90,9	219,7	93,93
128	347,7	94,0	223,7	95,64
256	349,5	94,5	225,9	96,58
512	351,2	94,9	226,1	96,66

Hiernach erweist sich das Nitroform als eine sehr starke Säure, da μ schon bei geringer Verdünnung sehr gross ist und mit wachsendem v nur sehr wenig steigt, also bereits bei mässiger Verdünnung seinem Grenzwerte nahe ist. Wie bei allen sehr starken Säuren sinkt die Dissociations-Constante sehr stark mit der Verdünnung. Aus den Werten bei 25^0 und bei 0^0 ergiebt sich der Temperaturcoëfficient gemäss *Kohlrausch*'s Formel.

$$C_{0-25} = \frac{\mu_{25} - \mu_0}{\mu_{25}(t_{25} - t_0)} = 0{,}0138.$$

Man ersieht hieraus, dass derselbe von denen anderer starker Säuren nicht wesentlich abweicht, da

$C_0 - 25$ für Salzsäure $= 0{,}0144$
$C_0 - 25$ für Cyanoform $= 0{,}0148$ [1]).

Das Nitroform ist demnach eine sehr starke Säure von der Stärke der Trichloressigsäure und auch darin ihr analog, dass sie, wie alle sehr starken Electrolyte nicht mehr nach dem *Ostwald*'schen Verdünnungsgesetz eine Dissociationsconstante, sondern rapid fallende Werte ergiebt. Ich lasse zum Ver-

[1]) Ber. 32, 645.

gleiche die *Ostwald*'schen Zahlen für Trichloressigsäure und auch für Salzsäure folgen:

	Trichloressigsäure $\mu\infty = 358$			Salzsäure $\mu\infty = 395$		
v	μ	100 m	[100 k]	μ	100 m	[100 k]
16	—	—	—	362	91,6	62,8
32	323	90,2	26,0	369	93,4	41,4
64	333	93,9	19,3	374	94,7	26,3
128	341	95,3	14,9	376	95,2	14,7
256	348	97,3	13,7	378	95,8	7,6
512	354	98,8	15,8	—	—	—
1024	356	99,4	16,1	—	—	—

Bei der weitgehenden Dissociation des Nitroforms wird dieselbe durch Salzsäure bei mässiger Verdünnung ($v = 64$) noch nicht merklich zurückgedrängt. So ergab die Leitfähigkeitsbestimmung von Gemischen, ($^1/_{32}$ Nitroform + n/32 Salzsäure), wobei also die Mischung in Bezug auf Nitroform constant v_{64} war, aber eine nach molekularen Verhältnissen zunehmende Menge Salzsäure enthielt, in dem für starke Leiter geeigneten *Kohlrausch*'schen Widerstandsgefäss folgende Werte:

I. Mischung von 25 ccm $^1/_{32}$ Nitroform + 25 ccm $^1/_{32}$ Salzsäure = $^1/_{64}$ Nitroform und $^1/_{64}$ HCl.

$$s = k\frac{a}{b.w} \qquad \mu = k\frac{a.v}{b.w}$$

spec. Leitfähigkeit = 11,333 μ = 712,9

μ_{64} des Gemisches — μ_{64} Salzsäure = μ_{64} Nitroform

712,9 — 374 = 338,9

s Gesammtleitfähigkeit — s Salzsäure = s Nitroform

11,133 — 5,843 = 5,29

μ_{64} Nitroform = 5,29 . 64 = 338,6.

II. Mischung von 25 ccm $^1/_{32}$ Nitroform + 25 ccm $^2/_{32}$ Salzsäure = $^1/_{64}$ Nitroform und $^2/_{64}$ HCl.

$$s = 16{,}792$$
$$\Sigma\ s - s\ HCl = s\ Nitroform$$
$$16{,}792 - 11{,}531 = 5{,}261$$
$$\mu_{64}\ Nitroform = 5{,}261.64 = 336{,}6$$

also in beiden Fällen fast den für das nicht zurückgedrängte Nitroform gefundenen Wert $\mu = 336$.

Eingehende Versuche darüber, bei welcher Concentration der Salzsäure die Dissociation des Nitroforms doch zurückgedrängt wird und darüber, ob dieser Rückgang, wie zu erwarten, proportional der Abnahme der gelben Farbe der Lösung erfolgt, konnten deshalb nicht durchgeführt werden, weil diese Entfärbung nur bei sehr starkem Ueberschusse von Salzsäure beginnt und erst durch rauchende Salzsäure vollendet wird, also in einem für die Leitfähigkeitsbestimmung nicht mehr zugänglichen Medium.

Nitroformammonium $(NO_2)_2C{:}NO.ONH_4$.

Wie bereits im allgemeinen Teil erwähnt, wird beim Einleiten von trocknem Ammoniakgas in die farblosen Lösungen des Nitroforms in organischen Lösungsmitteln wohl direct das Ammoniumsalz gefällt, doch traten bei weiterem Einleiten Erscheinungen auf, die immerhin für dieses Salz characteristisch sein dürften.

Beim Einleiten von trocknem Ammoniakgas in die völlig wasserfreie, farblose, ätherische Lösung des Nitroforms entstehen auch in der Kälte zuerst weisse Flocken, aber stets nur in einer zur Unter-

suchung nicht hinreichenden Menge. Dieser Niederschlag wird bei weiterem Einleiten von Ammoniak intensiv gelb, vermehrt sich stark und verwandelt sich bei fortgesetztem Einleiten von Ammoniak (unter vorheriger Lösung) in ein gelbes Oel; dasselbe dürfte ein Ammoniakadditionsprodukt des Ammoniumsalzes sein, da es aus der Lösung bei längerem Stehen und teilweisem Verdunsten des Lösungsmittels unter Ammoniakverlust allmählich wieder zu den schönen Krystallnadeln des Nitroformammoniums erstarrt.

Analyse:

I. 0,0499 g Substanz gaben 14,3 ccm feuchten N bei 19° und 752,3 mm;

II. 0,0604 g Substanz gaben 17,3 ccm feuchten N bei 18,5° und 752,3 mm.

Berechnet für $CN_4H_4O_6$:
Procente: N 33,33
Gefunden „ N 32,60 32,66.

Benzol- und Chloroform-Lösungen des Nitroforms verhalten sich gegenüber Ammoniak ähnlich, nur wurde hier die in ätherischer Lösung zuerst auftretende geringe, weisse Fällung nicht beobachtet. Der durch Einleiten von Ammoniak in die benzolische Lösung direct erhaltene Niederschlag war mit dem aus dem gelben Oel erstarrten Salze identisch:

Analyse:

0,1647 g Substanz gaben 47,3 ccm feuchten N bei 14,5° und 748,1 mm.

Berechnet für $CN_4H_4O_6$:
Procente: N 33,33
Gefunden „ N 33,23

Nitroformammonium bildet schöne, gelbe Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind und daraus gut umkrystallisiert werden können. Es zersetzt sich unter Verpuffung bei 200°. Aehnlich dem Kaliumsalze bleibt auch das Ammoniumsalz des Nitroforms in den ersten Stunden gewichtsconstant, zersetzt aber alsdann unter Zurücklassung von Ammoniumnitrat nach Gleichung:

$$2\ C(NO_2)_3NH_4 = 2\ NH_4.NO_3 + 2\ CO_2 + 2\ NO + N_2.$$

Angewendet Nitroformammonium	0,1832 g
Rückstand	0,0834 g
Gewichtsabnahme	0,0998 g

Nach obiger Gleichung

Rückstand	berechnet	47,6 %	gefunden	45,6 %
Gewichtsverlust	„	52,4 %	„	54,4 %.

Nitroformsilber.

Nitroformsilber ist wegen seiner Leichtlöslichkeit in allen üblichen Lösungsmitteln nicht durch Doppelzersetzung, sondern am besten durch anhaltendes Schütteln der ätherischen Nitroformlösung mit überschüssigem, scharf abgesogenem, aber noch feuchtem Silberoxyd zu erhalten. Da das Silbersalz merkwürdigerweise in Aether leicht löslich ist, so filtriert man einfach von dem unveränderten Silberoxyd ab: alsdann hinterbleibt das Silbersalz nach Verdunsten des Aethers anfangs als gelbes Oel, das namentlich beim Auskrystallisieren auf einem Uhrglase zu prächtigen Krystallnadeln erstarrt. Die Silberbestimmungen des rasch auf Thon abgepressten und analysierten Salzes stimmen am besten auf die Formel $CN_3O_6Ag + H_2O$.

Analysen:

I. 0,0852 g Substanz gaben 0,0452 g AgCl
II. 0,6836 g „ „ 0,3647 g „ „
III. 0,3043 g „ „ 0,1591 g „ „

Berechnet für CN_3O_6Ag 41,86 % Ag
„ „ $CN_3O_6Ag + \frac{1}{2}H_2O$ 40,45 % „
„ „ $CN_3O_6Ag + 1\,H_2O$ 39,13 % „

Gefunden	I	II	III
	39.9	40,14	39,33 % Ag.

Wie man sieht, ist das Silbersalz sicher nicht wasserfrei. Möglich wäre nach dem Analysenbefunde freilich auch die Formel mit $\frac{1}{2}\,H_2O$, welche 40,45 % Ag erfordert. Doch ist dieselbe auch deshalb weniger wahrscheinlich, weil das Salz rasch verwittert und sich dabei gleichzeitig etwas zersetzt. Diese Zersetzung giebt sich am leichtesten dadurch zu erkennen, dass es schon nach kurzem Verweilen an der Luft im Gegensatze zu dem unzersetzten, in Aether völlig löslichen Salz, beim Uebergiessen mit Aether eine bleibende Trübung ergiebt. Auch zeigte sich schon in der ersten Stunde eine merkliche Gewichtsabnahme, die nach einigen Stunden auf fast 10 pCt. gestiegen war. Nach 5 Monaten war das Salz fast schwarz geworden und hatte 20,8 pCt. an Gewicht verloren.

Das frisch bereitete Salz reagiert neutral, schmilzt im Capillarröhrchen gegen 100° und zersetzt sich etwa bei 106°; beim raschen Erhitzen explodiert es schwach. Bei seiner Leichtlöslichkeit nicht nur in Wasser und Alkohol, sondern auch in gewöhnlichem Aether, mag seine Unlöslichkeit in den übrigen organischen Lösungsmitteln besonders er-

wähnt werden. Der Wassergehalt und die eigentümliche Aetherlöslichkeit des Nitroformsilbers weisen auf die Möglichkeit einer von den übrigen Nitroformsalzen abweichenden Constitution hin, etwa im Sinne der Formel

Von weiteren Salzen des Nitroforms wurden noch das Nitroformbarium und Nitroformcalcium dargestellt. Sie entstehen beide durch anhaltendes Schütteln einer concentrierten wässrigen Nitroformlösung mit Baryt- bezw. Kalkwasser. Bei starkem Eindunsten der Lösungen im Vacuum über concentrierter Schwefelsäure hinterblieben sie als schön gelbe Krystalle, die in Wasser leicht löslich sind und neutral reagieren; sie sind schwer löslich in Alkohol und unlöslich in Aether.

Nitroform-C-Methylester, Trinitroaethan, $CH_3.C(NO_2)_3$.

Während das Nitroformkalium mit Methyljodid gar nicht reagiert, setzt sich das Silbersalz schon bei gewöhnlicher Temperatur glatt um nach der Gleichung:

$$C(NO_2)_3Ag + JCH_3 = C(NO_2)_3CH_3 + AgJ.$$

Am besten wird in die direct nach obiger Angabe bereitete ätherische Lösung des Nitroformsilbers unter Abkühlung überschüssiges Jodmethyl eingetragen, wobei sich augenblicklich Jodsilber abscheidet. Nach kurzem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird filtriert und der Aether im Vacuum abdestilliert. Beim Abkühlen hinterbleibt der Methyl-

ester als ein rasch erstarrendes Oel und besitzt den Schmp. 56°; nach dem Abpressen auf Thon wird er völlig weiss.

Analyse:

0,1937 g Substanz gaben 0,1084 g CO_2 und 0,0335 g H_2O.

Berechnet für	$C_2H_3N_3O_6$:	
Procente:	C 14,54	H 1,82
Gefunden „	C 14,75	H 1,92

Dieses Methylnitroform erweist sich als das schon von *Franchimont* dargestellte[1]), aber nur wenig characterisierte Trinitroaethan. Es bildet weisse, schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtige Würfelchen vom Schmelzpunkt 57°, deren Geruch an salpetrige Säure erinnert, zugleich aber auch heftig zu Thränen reizt und ein eigentümliches Kopfweh verursacht. Es ist im Gegensatze zum Nitroform in Wasser gar nicht löslich, wohl aber leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln, und mit Ligroïn- und Aether-Dämpfen etwas flüchtig.

Methylnitroform wird von Alkalien nur langsam angegriffen, was damit übereinstimmt, dass es gemäss seiner Constitution nicht direct in einen Isonitrokörper umgelagert werden kann. Der Eingriff des Kalis erfolgt nur unter gleichzeitiger Entfernung einer Nitrogruppe gemäss der Gleichung:

$$CH_3.C(NO_2)_3 + 2\,KOH = CH_3.C(NO_2)_2K + KNO_3 + H_2O;$$

es entsteht somit Dinitroaethankalium aus Trinitroaethan.

[1]) Rec. trav. chim. 5, 283.

Trinitroaethan wurde anhaltend mit concentrierter Kalilauge (2 : 3) bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, wobei es erst gelb, dann rot wurde und gleichzeitig mit roter Farbe in Lösung ging. Nach zweitägigem Stehen wurde mit Wasser verdünnt, und das von noch etwas unverändertem Trinitroaethan getrennte Filtrat angesäuert und ausgeäthert. Das so erhaltene gelbliche Oel ergab mit alkoholischem Kali ein gelbes, krystallisiertes Salz, welches durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser in prächtigen, gelben Nadeln erhalten wurde und krystallographisch und chemisch mit dem echten, nach *Chancel* [1]) aus Methylacetessigester und concentrierter Salpetersäure hergestellten und von *ter Meer* [2]) genauer beschriebenen Dinitroaethankalium identisch war. Namentlich war für beide Salze characteristisch, dass die gelben Nadeln am Licht allmählich rot wurden und dass mit Silbernitrat sofort das gut krystallisierte Dinitroaethansilber gefällt wurde.

Dinitroaethan-Estersäure (Dinitroaethan-Alkoholat) aus Trinitroaethan.

Wird in die alkoholische Lösung des Trinitroaethans unter Abkühlung Kaliumaethylat bis zur schwach alkalischen Reaktion eingetragen, so scheidet sich ein flockiger, gelbroter bis roter Niederschlag aus, der nach dem Auswaschen mit Alkohol und Aether und nach dem Abpressen auf Thon eine gelbrote bis rote Masse darstellt. Das Filtrat,

---

[1]) Compt. rend. 96, 1466; Jahresber. 1883, 1078.
[2]) Ann. d. Chem. 181, 1.

nicht aber das rote Salz, zeigt deutlich die Salpetersäurereaction, weist also auf den Austritt mindestens einer Nitrogruppe hin. Zahlreiche Analysen von verschiedenen Präparaten des direct gefällten Salzes, die z. T. unter veränderten Versuchsbedingungen (Eintragen des Trinitroaethans in überschüssiges Kaliumaethylat u. s. w.) dargestellt wurden, ergaben jedoch keine übereinstimmenden und auf keine einfache Formel führenden Zahlen.

Analysen in Procenten:

K 24,13 25,41 23,21 23,10 22,60 22,08 25,06 22,01
N 14,66 14,23 13,95 14,50 14,47
C 18,66
H 3,48

Dinitroaethankalium verlangt K N C H
24,68 17,72 15,19 1,90%

Das direct erhaltene Salz war ein Gemenge, worauf namentlich die Beobachtung hindeutete, dass beim Aufstreichen auf Thon bisweilen ein Gemisch von roter und gelber Substanz zu unterscheiden war. Auch konnte einmal dieser primäre Niederschlag durch Auskochen mit Alkohol und Stehenlassen im Vacuum über concentrierter Schwefelsäure in zwei deutlich verschiedene Krystalle — gelbe und rote — getrennt werden, leider ohne dass die Bedingungen für eine derartige Trennung bei öfterer Wiederholung des Versuchs wiedergefunden werden konnten. Ein anderes Mal gelang es, durch Hinzufügen von concentriertem wässrigen Kali zur heissen alkoholischen Lösung des Trinitroaethans einen anscheinend homogenen gelbroten Niederschlag auszuscheiden, der sich im Ueberschusse des

Fällungsmittels mit intensiv carmoisinroter Farbe löste. Beim Erkalten schieden sich schöne, rote Krystalle aus, die bei 120° schmolzen. Aus dem eingeengten, alkalischen Filtrate schieden sich bald gelbe Krystalle aus, die zweifellos die Krystalle des weiter unten beschriebenen Alkoholats, waren. Eine Analyse der mit Alkohol gut gewaschenen roten Krystalle, die leider nur in der geringen Menge von 0,0413 gr vorhanden waren, ergab 30 % K; das Alkoholat enthält 19,19 % K und das primäre, rote Salz im Mittel 23,5 % K.

Ein Versuch, aus Trinitroaethan und Kaliummethylat (statt Aethylat) ein einheitliches Product zu erhalten, erwies sich als erfolglos. Es bildete sich ein schmutziggelbes, schon beim Aufbewahren im Vacuum über concentrierter Schwefelsäure leicht explodierendes Salz, das bei der Analyse ebenfalls keine einfache Formel ergab und deshalb nicht näher untersucht wurde.

Die rote wässrige Lösung des primären Salzes aus Trinitroaethan und Kaliumaethylat wird beim Ansäuern hellgelb. Durch Ausäthern lässt sich ihr ein hellgelbes, fast geruchloses, aber sauer reagierendes Oel entziehen, das, weil es selbst bei — 20° nicht erstarrte, nicht näher untersucht wurde, sicher aber im wesentlichen identisch war mit dem nachher beschriebenen Dinitroaethanalkoholat.

Alle Versuche, das rote Salz aus dem ursprünglichen Gemisch zu isolieren, waren erfolglos, zumal dieses Salz zwar luftbeständig war, aber aus wässriger Lösung nicht umkrystallisiert werden konnte. Dagegen erhält man aus diesem Gemisch folgendermassen das

Kaliumsalz der Dinitroaäthanestersäure

$$\begin{matrix} CH_3 \\ NO_2 \end{matrix}\!\!>\!CH\!-\!NO\!<\!\!\begin{matrix} OC_2H_5 \\ OK. \end{matrix}$$

Das abgepresste rote Reaktionsproduct aus Nitroformmethylester und Kaliumaethylat wird während mehrerer Stunden mit der fünf- bis sechsfachen Menge Alkohol am Rückflusskühler gekocht, wobei die Hauptmenge des Salzes in Lösung geht. Hierauf wird heiss filtriert, wobei, falls genügend viel Alkohol angewendet wurde, auf dem Filter nur ein geringer, schmutzigroter Rückstand hinterbleibt. Aus dem dunkelgelben Filtrat scheiden sich beim Erkalten prächtige, hellgelbe Nadeln oder Blättchen aus, die nach dem Abpressen auf Thon zufolge der Analyse ein bereits ziemlich reines Dinitroaethan-Alkoholat darstellen.

Analyse:

I. a) 0,0771 g Substanz gaben 0,0330 g K_2SO_4
   b) 0,0917 g „ „ 0,0396 g „
II. a) 0,2033 g „ „ 0,1664 g CO_2 und 0,0816 g H_2O.
   b) 0,2273 g Substanz gaben 0,1889 g CO_2 und 0,0789 g H_2O.
III. a) 0.0619 g Substanz gaben 7,15 ccm feuchten N bei 16° und 748,2 mm.
   b) 0,1471 g Substanz gaben 16,9 ccm feuchten N bei 15,6° und 750,2 mm.

Berechnet für $C_4H_9N_2O_5K$:

Procente: K 19,11 C 23,52 H 4,41 N 13,72
Gefunden Procente K 19,19 u. 19,32 C 22,32 u. 22,39 H 4,45 u. 3,82 N 13,25 u. 13,29.

Völlig rein erhält man es durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heissem Alkohol.

Analyse:

0,2251 g Substanz gaben 0,1999 g CO_2 u. 0,0898 g H_2O

0,1752 g Substanz gaben 21,2 ccm feuchten N bei 14,5° und 742 mm.

Berechnet für $C_4H_9N_2O_5K$:

Procente: C 23,52 H 4,41 N 13,72

Gefunden „ C 24,21 H 4,43 N 13,86.

Dinitroaethanestersaures Kalium krystallisiert aus alkoholischer Lösung in hellgelben, leichten Blättern, lässt sich aber auch aus Wasser völlig unverändert in feinen, langen Nadeln erhalten. Das Salz bleibt an der Luft gewichtsconstant und ist beliebig lange haltbar, verliert also seinen Alkohol an der Luft und im Exsiccator ebenso wenig wie durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser. Trotzdem es dem echten Dinitroaethankalium sehr ähnlich ist, unterscheidet es sich von ihm doch schon äusserlich dadurch, dass es stets in grösseren, aber viel weniger intensiv gelben Nadeln oder Blättchen krystallisiert; ferner dadurch, dass es sich am Licht nie rot färbt und endlich durch sein verschiedenes Verhalten gegen Silbernitrat. Im Gegensatz zur sofortigen Fällung von Dinitroaethansilber aus Dinitroaethankalium durch Silbernitrat, entsteht bei dem Alkoholat eine Fällung erst nach geraumer Zeit und nur in concentrierter Lösung und bei guter Kühlung. Zur genauen Feststellung dieses verschiedenen Verhaltens wurden gleiche Mengen Dinitroaethankalium und Dinitroaethankalium-Alkoholat in gleichen Vo-

lumen Wasser gelöst und mit gleicher Menge derselben Silbernitratlösung versetzt; aus der Dinitroaethankaliumlösung fiel sofort schon durch den ersten Tropfen Silbernitratlösung das hellgelbe, krystallisierte Dinitroaethansilber aus, die des Alkoholatsalzes gab mit dem ersten Tropfen selbst bei Abkühlung noch keine Fällung; letztere bildete sich erst allmählich durch Zusatz von mehr Silbernitrat. Die Leitfähigkeit des Dinitroaethankalium-Alkoholats ergab bei 25° folgende Werthe:

v	32	64	128	256	512	1024	$\Delta\mu_{1024-32}$
μ	86,4	88,5	91,3	94,0	100,4	101,3	14,9

Das Salz ist also nicht erheblich hydrolysiert.

Das aus der concentrierten Lösung des Kaliumsalzes ausgefallene Dinitroaethanestersaure Silber wurde nach dem Auswaschen mit Alkohol und nach dem Trocknen analysiert; es erwies sich danach ebenfalls als alkoholhaltig, also als verschieden von Dinitroaethansilber.

Analyse:

0,2618 g Substanz gaben 0,1370 g AgCl

Berechnet für $C_4H_9O_5N_2Ag$, für $C_2H_3O_4N_2Ag$

Procente: Ag 39,55 Ag 47,57

Gefunden „ Ag 39,38.

Dinitroaethanestersäure (freies Dinitroaethanalkoholat) scheidet sich aus der concentrierten wässrigen Lösung des Kaliumsalzes auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure als blassgelbes Oel aus, das sich bei grosser Verdünnung wieder auflöst. Mit Aether extrahiert, hinterbleibt das freie Alkoholat nach dessen Verdunsten als gelbes, schwach

riechendes und schwach sauer reagierendes Oel, das mit Kaliumaethylat das ursprüngliche, hellgelbe, schön krystallinische Kaliumsalz mit allen seinen characteristischen Reaktionen zurückbildet. Da das Oel nicht zum Erstarren zu bringen war, wurde von einer Analyse abgesehen. Dass es aber mindestens in seiner wässrigen Lösung eine echte, als solche beständige Säure darstellt, die sich nicht wie das Isodinitroaethan in eine indifferente Pseudosäure umwandelt, ergiebt sich aus der

Leitfähigkeit und Stärke der Dinitroaethan-Estersäure.

Die Leitfähigkeit des Dinitroaethan-Alkoholats wurde ähnlich wie in vielen derartigen Fällen indirect, d. h. in einer Lösung von 1 Mol. Kaliumsalz + 1 Mol. Salzsäure bestimmt, wobei also die Leitfähigkeit des Chlorkaliums in Abzug zu bringen war. Auch hierbei zeigte sich sofort ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Dinitroaethan und seinem „Alkoholat". Während zu Folge der Arbeit von *Veit*[1]) die Mischung von Dinitroaethankalium und Salzsäure sehr rasch auf die Leitfähigkeit des Chlorkaliums herabsinkt, — also das primäre, leitende Isodinitroaethan sich sehr rasch in nicht leitendes, echtes Dinitroaethan isomerisiert, zeigt die Mischung des Kaliumsalzes der Dinitroaethan-Estersäure und Salzsäure stets einen viel höheren Werth, d. h. sie enthält das gut leitende, saure, freie Isodinitroaethan-Alkoholat, welches sich nicht in eine indifferente Substanz umlagert. Ein weiterer Unter-

[1]) Ber. 32, 627.

schied lag darin, dass das freie Alkoholat im Gegensatze zur glatten Isomerisation des Isodinitroaethans sich in dieser wässrigen Lösung langsam unter Bildung von salpetriger Säure zersetzte, wie sich sowohl durch die zunehmende Intensität der Jodkaliumstärkereaktion, als auch durch eine langsame Zunahme der Leitfähigkeit zu erkennen gab. So stieg z. B. die ursprüngliche Leitfähigkeit des Gemisches bei 25^0 von $\mu_{64} = 172{,}3$ innerhalb 5 Minuten auf 184. Bei grösserer Verdünnung verminderte sich dieser Fehler, und durch directe Mischung der Componenten im Widerstandsgefäss in der zu messenden Verdünnung und rasches Ablesen konnte er von v_{128} ab so reduciert werden, dass er wenigstens einer annähernden Bestimmung der Affinitätsconstante nicht mehr hinderlich war.

	v_{64}	v_{128}	v_{256}	v_{512}	v_{1024}
μ (Kaliumsalz + HCl)	172,3	183,2	208,5	211,0	262,0
μ Chlorkalium	130,8	133,6	136,7	138,8	139,9
μ $C_4H_{10}O_5N_2$	41,5	49,6	71,8	(72,2)	112,1

Dinitroäthanestersäure.

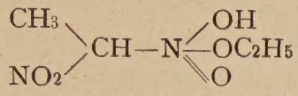
$t = 25^0$.

v	μ	100 m	100 k	
128	49,6	13,91	0,0175	
256	71,8	20,14	0,0197	Mittel: 0,0164.
512	72,2 (?)	20,26 (?)	0,0110 (?)	
1024	122,1	34,26	0,0175	

$\mu\infty$ für die Dinitroaethanestersäure ergiebt sich aus den obigen Bestimmungen ihres Kaliumsalzes zu 356,4.

Man ersieht hieraus deutlich, dass trotz des etwas schwankenden Wertes der Constante das

Dinitroaethanalkoholat in Uebereinstimmung mit der Formel:



eine ziemlich starke Säure, etwa zehnmal so stark wie Essigsäure ist, also den Isonitrokörpern nahe steht.

Zahlreiche Versuche, durch Abspaltung des Alkohols Dinitroaethan zu gewinnen, waren erfolglos. Das Kaliumsalz zersetzte sich nicht beim Kochen mit Wasser. Durch concentrierte Schwefelsäure und nachheriges Ausäthern wurde nur das freie Alkoholat erhalten, das mit Kaliumaethylat das ursprüngliche Salz regenerierte. Auch umgekehrt konnte weder Dinitroaethan noch sein Kaliumsalz, z. B. durch stundenlanges Kochen mit Alkohol allein oder bei Anwesenheit von Mineralsäuren, in das Alkoholadditionsproduct umgewandelt werden.

Trinitroacetonitril aus Nitroformsilber und Jodcyan.

Aehnlich der glatten Umsetzung des Nitroformsilbers mit Jodmethyl zu Trinitroaethan liess sich das Silbersalz auch analog durch Jodcyan, jedoch weit weniger glatt überführen in Cyannitroform, d. i. in das von *Schischkoff* zuerst erhaltene Trinitroacetonitril $CN.C(NO_2)_3$.

$$CN_3O_6Ag + JCN = AgJ + CN.C(NO_2)_3.$$

Nitroformsilber wurde in ätherischer Lösung mit einer ätherischen Lösung von Jodcyan behandelt

und der Ueberschuss des letzteren vorsichtig durch Nitroformsilber möglichst entfernt, was einige Zeit erforderte. Als nach mehrstündigem Stehen von Jodsilber abfiltriert wurde, hinterblieb nach dem Verdunsten des Aethers ein krystallinischer, durch etwas Jod gebräunter Rückstand, der durch Abpressen hellgelb wurde, zwar noch Jodcyan enthielt, jedoch auch die characteristischen Eigenschaften des Trinitroacetonitrils[1]) zeigte: Er löste sich in Wasser mit gelber Farbe, wurde aber, namentlich durch gelindes Erwärmen in wässriger Lösung in Nitroformammonium und Kohlensäure gespalten, welch letztere durch die Bildung von Bariumcarbonat beim Versetzen mit Barytwasser nachgewiesen wurde. Da die Ausbeute gering und die Reinigung in Anbetracht der leichten Zersetzlichkeit des Trinitroacetonitrils schwierig ist, begnügte ich mich mit dem Nachweise, dass es überhaupt entstanden war.

Unter gleichen Bedingungen wirkte Benzyljodid sehr viel träger; zudem wurde, obgleich das unangegriffene Benzyljodid durch überschüssiges Nitroformsilber in ätherischer Lösung möglichst entfernt wurde, stets nur ein stark zu Thränen reizendes, nicht erstarrendes, Oel erhalten, weshalb die Versuche bald aufgegeben wurden.

Beim erfolglosen Versuch zur Synthese des Trinitropropionsäureesters

$$COOC_2H_5.CH_2.C(NO_2)_3$$

versetzte ich Nitroformsilber mit der berechneten

---

[1]) Ann. 49, 310.

Menge Bromessigäther, beides in ätherischer Lösung, wobei sich unter zeitweiligem Umschütteln die Flüssigkeit allmählich rot färbte. Nach Trennung von Bromsilber und nach Verdunsten des Aethers hinterblieb nach dem Abpressen auf Thon ein schön roter Körper, der in Wasser mit roter Farbe löslich war und sich im wesentlichen als ein Silbersalz erwies, das sich, etwas über 100° erhitzt, aber auch langsam beim Aufbewahren im Exsiccator weiss färbte. Da der gesuchte Trinitropropionsäureester danach, wenn überhaupt entstanden, mindestens nicht leicht zu isolieren war, wurden diese Versuche nicht weiter fortgesetzt.

Bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureaethylester auf Nitroformsilber in ätherischer Lösung erfolgte sofortige Abscheidung von Chlorsilber. Nach längerem Stehen wurde filtriert und nach Verdunsten des Aethers ein stark in die Augen beissendes Oel erhalten, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte, — anscheinend aber auch nicht den erwarteten Trinitroessigäther $COOC_2H_5.C(NO_2)_3$ enthielt.

Lebenslauf.

Ich, Alfred Rinckenberger, Sohn des Bauunternehmers August Rinckenberger und seiner Ehefrau Luise, bin am 23. November 1874 in Bischweiler im Elsass geboren. Meine Religion ist die protestantische. Vom Jahre 1883 bis 1891 besuchte ich das Progymnasium zu Bischweiler, sodann das Gymnasium zu Hagenau i. Els., welches ich im Herbst des Jahres 1893 absolvierte. Im Wintersemester 1893 liess ich mich an der technischen Hochschule Karlsruhe immatrikulieren und bezog mit dem Sommersemester 1897 die Universität Würzburg. Unter Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Hantzsch arbeitete ich sodann im chemischen Laboratorium bis Ende Juli 1898 und bekleidete im folgenden Jahre die Assistentenstelle bei Herrn Prof. Dr. W. Wislicenus am chemischen Institut der Universität Würzburg.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen bezw. die Praktika folgender Herren Professoren und Docenten:

in Karlsruhe: Dr. Brauns, Dr. Bunte, Dr. Dieckhoff, Dr. Engler, Dr. Friedländer, Dr. Futterer, Dr. Haber, Dr. Herckner, Dr. Kast, Dr. Klein, Dr. Lehmann, Dr. Lindner, Dr. Meidinger, Dr. Migula, Dr. Nüsslin, Dr. Osann, Dr. Rupp, Dr. Schleiermacher, Dr. Scholl, Dr. H. Wislicenus.

in Würzburg: Dr. Hantzsch, Dr. Ley, Dr. Medicus, Dr. Röntgen, Dr. Tafel.

Allen meinen verehrten Lehrern sage ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.